



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08143792 A**(43) Date of publication of application: **04 . 06 . 96**

(51) Int. Cl. **C09D 5/24**
H01B 13/00

(21) Application number: **06283754**(22) Date of filing: **17 . 11 . 94**(71) Applicant: **MITSUBISHI MATERIALS
CORP. DAINIPPON TORYO CO
LTD**(72) Inventor: **NISHIHARA AKIRA
HAYASHI TOSHIHARU
ISHIHARA MASAOKI
MUROUCHI MASAHIITO****(54) COMPOSITION FOR FORMING CONDUCTIVE
FILM AND FORMATION OF CONDUCTIVE FILM****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a composition for forming conductive film which, when applied and baked, can be formed into a conductive film excellent in haze, conductivity and adhesion, by adding a tin-containing indium oxide powder to a solvent, an organic compound, and an organic acid metal salt compound.

CONSTITUTION: This composition for forming a conductive film comprises a tin-containing indium oxide (ITO powder), a solvent, an organic compound (e.g. a 1-18C aliphatic carboxylic acid, a 6-20C aromatic

carboxylic acid, and a phosphonic acid having an ethylene oxide chain), and an organic acid metal salt compound (e.g. salt (Co, Ni, Pb, In, Al, Fe, Ti, Sb, and Zn) of an organic acid compound), with the amount of the powder being 100 pts.wt., the amount of the organic compound being 1 to 40 pts.wt., and the amount of the organic acid metal compound being 0.2 to 15 pts.wt. In comparison with a conventional composition for forming a conductive film that uses a binder (conductive coating material), the above coating material can form a transparent conductive film excellent in transparency, conductivity, and adhesion.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-143792

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 D 5/24

H 0 1 B 13/00

識別記号

P Q W

5 0 3 C

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-283754

(22) 出願日 平成6年(1994)11月17日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(71) 出願人 000003322

大日本塗料株式会社

大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号

(72) 発明者 西原 明

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

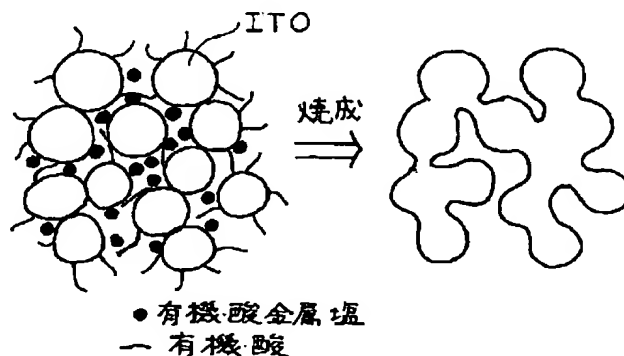
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電膜形成用組成物と導電膜の形成方法

(57) 【要約】

【構成】 錫を含有する酸化インジウム (ITO) 粉末 100 重量部、有機酸化合物 (例、オクチル酸) 1~40 重量部、および有機酸金属塩化合物 (例、オクチル酸の Co、Ni、Pb、In、Al、Fe、Ti、Sb または Zn 塩) 0.2~15 重量部を溶媒中に含有する導電膜形成用組成物を基体に塗布し、300℃以上の非酸化性雰囲気中で焼成して、透明導電膜を形成する。有機酸化合物と有機酸金属塩化合物は予め ITO 粉末表面に被覆しておいてもよい。また、ITO 粉末を有機酸化合物と溶媒からなる導電膜形成用組成物を基体に塗布し、塗膜に有機酸金属塩化合物の溶液を含ませ、同様に焼成してもよい。

【効果】 表面抵抗値 $10^1 \sim 10^2 \Omega / \square$ 台、ヘーズ 2% 以下、密着性 (基盤目試験) 95/100 以上という低抵抗、低ヘーズ、高密着性の透明導電膜が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 錫を含有する酸化インジウム粉末、溶媒、有機酸化合物、および有機酸金属塩化合物からなり、前記粉末100重量部に対して、有機酸化合物を1～40重量部、有機酸金属塩化合物を0.2～15重量部の割合で含有する、導電膜形成用組成物。

【請求項2】 前記有機酸化合物が炭素数1～18の脂肪族カルボン酸、炭素数6～20の芳香族カルボン酸、およびエチレンオキサイド鎖を有するホスホン酸よりなる群から選ばれた1種もしくは2種以上である、請求項1記載の導電膜形成用組成物。

【請求項3】 前記有機酸金属塩化合物が有機酸化合物のCo、Ni、Pb、Sn、In、Al、Fe、Ti、Sb、およびZn塩よりなる群から選ばれた1種もしくは2種以上である、請求項1または2記載の導電膜形成用組成物。

【請求項4】 前記有機酸化合物および有機酸金属塩化合物の一方または両方の少なくとも一部が、前記酸化インジウム粉末の表面に付着した表面被覆物の状態で存在する、請求項1ないし3のいずれかに記載の導電膜形成用組成物。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項に記載の透明導電膜形成用組成物を基体に塗布した後、300℃以上の非酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする、導電膜の形成方法。

【請求項6】 錫を含有する酸化インジウム粉末、溶媒、および有機酸化合物からなり、前記粉末100重量部に対して有機酸化合物を1～40重量部の割合で含有する導電膜形成用組成物を基体に塗布し、得られた塗膜に有機酸金属塩化合物の溶液を含浸させた後、300℃以上の非酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする、導電膜の形成方法。

【請求項7】 前記有機酸化合物が炭素数1～18の脂肪族カルボン酸、炭素数6～20の芳香族カルボン酸、およびエチレンオキサイド鎖を有するホスホン酸よりなる群から選ばれた1種もしくは2種以上である、請求項6記載の導電膜の形成方法。

【請求項8】 前記有機酸金属塩化合物が有機酸化合物のCo、Ni、Pb、Sn、In、Al、Fe、Ti、Sb、およびZn塩よりなる群から選ばれた1種もしくは2種以上である、請求項6または7記載の導電膜の形成方法。

【請求項9】 錫を含有する酸化インジウム粉末が有機酸金属塩化合物の熱分解物により融着された構造を有する、透明導電膜。

【請求項10】 前記有機酸金属塩化合物が有機酸化合物のCo、Ni、Pb、Sn、In、Al、Fe、Ti、Sb、およびZn塩よりなる群から選ばれた1種もしくは2種以上である、請求項9記載の透明導電膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、透明電極、帯電防止

膜、熱線反射膜、電磁波シールド膜、面発熱体等の分野に利用できる導電膜、特に透明導電膜の形成用組成物と、導電膜、特に透明導電膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 透明導電膜の形成法は、CVD、スパッタリング法等を含む気相法と、塗布法とに大別される。気相法は、従来より最も広く用いられている膜形成方法であるが、装置が高価であって、生産性や歩留りが悪く、大面積の成膜には不向きである。

【0003】 一方、導電性微粒子をバインダー溶液（バインダーと溶媒からなる溶液）中に分散させて塗料化し、得られた導電塗料を基板に塗布して乾燥、硬化させ、透明導電膜を形成する塗布法は、導電膜を形成する基板の寸法や形状の制限が少なく、設備が簡単で、生産性に優れており、簡便に透明導電膜を形成することができる。ヘーズ（曇度）の低い透明性に優れた導電膜を得るには、塗料化の段階で、バインダー溶液中に導電性微粒子を一次粒子に近い状態までほぼ完全に分散させることが重要である。

【0004】 バインダーとしては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の透明性に優れた樹脂が一般的であるが、エチルシリケートやその縮合物などの金属アルコキシドを使用する場合もある。導電性微粒子としては、ドーブ原子としてAlまたは他の金属を含有する酸化亜鉛、アンチモンを含有する酸化錫なども使用できるが、代表例は、特に低抵抗の膜を与えることが知られている、錫を含有する酸化インジウム（以下、ITOともいう）である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 近年、液晶ディスプレイ、タッチパネル、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ或いは蛍光ディスプレイ等の高性能化は目覚ましく、これらに用いられる透明電極や帯電防止膜は、より一層の光学特性と導電性の向上が求められるようになってきた。しかし、塗布法により形成される導電膜は、導電性微粒子としてITO粉末を使用しても、気相法により得られたものに比べて、ヘーズや導電性の点で劣っており、上記の要請には満足に対応することができなかった。

【0006】 本発明の目的は、導電膜を容易に形成できる塗布法を用いて、ヘーズ、導電性および密着性に優れた導電膜を形成しうる導電膜形成用組成物と導電膜の形成方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成すべく検討を重ねた。その結果、ITO粉末、溶媒およびバインダーからなる、塗布法に用いる従来の導電塗料では、ヘーズ低下のために行うITO粉末の分散処理工程で、ITO粉末の表面が絶縁性のバインダーで

被覆されてしまう。そして、バインダーは乾燥または焼付後の塗膜中にも残留するため、図1に示すように、塗膜内のITO粉末はバインダーにより被覆されたままであり、粉末間の直接接触が必要な電子移動が阻害されて、導電性の向上（抵抗値の低下）を妨げることがわかった。電気伝導には、図示のように、膜を横断してITO粉末が直接接触でつながっている導電部が必要であるが、ITO粉末がバインダーで被覆されていると、このような導電部が形成されにくくなる。

【0008】従って、バインダーを使用した従来の導電塗料では、ヘーズ低下を優先させるために十分なITO粉末の分散を行うと、膜の抵抗値が増大する。逆に、抵抗値の低下を優先させると、ITO粉末の分散が犠牲になり、ヘーズが高くなる。そのため、ヘーズと導電性とを同時に改善することが困難である。

【0009】このような知見に基づいてさらに研究を続けた結果、バインダーの代わりに、焼成時に容易に分解する有機酸化合物および有機酸金属塩化合物を用いても、ITO粉末を塗料中に十分に分散させ、かつ分解生成物でITO粉末を十分に焼結することができ、しかもITO粉末表面がバインダーで被覆されないため、ヘーズ、導電性、密着性のいずれにも優れた導電膜を形成することができることを見出し、本発明に到達した。

【0010】本発明は、錫を含有する酸化インジウム粉末（＝ITO粉末）、溶媒、有機酸化合物、および有機酸金属塩化合物からなり、前記粉末100重量部に対して、有機酸化合物を1～20重量部、有機酸金属塩化合物を0.2～15重量部の割合で含有する、導電膜形成用組成物である。なお、有機酸化合物および有機酸金属塩化合物の一方または両方の少なくとも一部は、ITO粉末の表面に付着した表面被覆物の状態で存在しうる。

【0011】この組成物を基体に塗布した後、300℃以上の不活性雰囲気中または還元性雰囲気中で焼成することにより、導電膜を形成することができる。得られた導電膜は、ITO粉末が有機酸金属化合物の熱分解物により焼結された構造をとる。

【0012】別の手法として、ITO粉末、溶媒、および有機酸化合物からなり、前記粉末100重量部に対して有機酸化合物を1～40重量部の割合で含有する導電膜形成用組成物を基体に塗布し、得られた塗膜に有機酸金属塩化合物の溶液を含浸させた後、300℃以上の非酸化性雰囲気中で焼成することによっても、同様の構造の導電膜を形成することができる。

【0013】

【作用】本発明で用いるITO粉末は市販品を利用してよく、或いは公知の方法（例えば、錫とインジウムの塩化物の酸性水溶液をアルカリで中和して、錫／インジウム水酸化物を共沈させ、この共沈物を焼成する）で製造することもできる。ITO粉末としては、(In+Sn)の合計量に対するSnの割合が1～15原子%の範囲のもの

が、特に低抵抗であるので好ましい。Sn含有量がこの範囲を外れると、ITO粉末自体の抵抗（体積抵抗率）が高くなる傾向がある。また、ITO粉末の平均一次粒子径は、形成された膜の透明性を阻害しないように、平均粒径が0.5μm以下、特に0.2μm以下のものが好ましい。但し、高い透明性を必要としない用途には、0.5μmを超える粗大なITO粉末を使用することもできる。

【0014】ITO粉末の表面にはOH基や酸素基などの極性基が存在し、表面活性が高い。そのため、微細なITO粉末は非常に凝集し易く、溶媒中で分散させるために、分散剤または界面活性剤によるITO粉末の表面処理が行われてきた。しかし、分散剤や界面活性剤ではITO粉末を完全に分散させることは難しく、たとえ分散できたとしても、焼成時に導電性に悪影響を及ぼす熱分解物が生ずることが判明した。

【0015】本発明では、有機酸化合物を用いてITO粉末を溶媒中に分散させる。有機酸化合物の酸基がITO粉末表面の極性基と結合して、粉末表面に有機酸化合物が適度に吸着される結果、粉末の凝集が抑制され、ITO粉末の分散性が向上するものと推測される。

【0016】本発明において使用する有機酸化合物としては、カルボキシル基またはホスホン酸基を有する有機化合物、即ち、カルボン酸およびホスホン酸が好ましい。有用なカルボン酸には、プロピオン酸、イソ酪酸、DL-2-メチル酪酸、イソ吉草酸、オクタン酸等の炭素数1～18の脂肪族カルボン酸；ならびに安息香酸等の炭素数6～20の芳香族カルボン酸がある。また、有用なホスホン酸の例には、オキシエチルホスホン酸、ジオキシエチルホスホン酸、ポリオキシエチルホスホン酸等のエチレンオキサイド鎖を有するホスホン酸が挙げられる。

【0017】有機酸化合物の使用量は、ITO粉末100重量部に対する量で、1～40重量部、好ましくは5～30重量部の範囲である。有機酸化合物の量が1重量部未満であると、ITO粉末の分散が不十分となり、ヘーズなどの光学特性が低下する。有機酸化合物の量が40重量部を超えると、塗料としてのバランスが崩れ、適正な塗布性と安定性を持った塗料が得られない。

【0018】有機酸化合物は、塗布後の焼成工程で熱分解し、塗膜から除去されてしまうので、ITO粉末を結合する力はない。そのため、本発明の導電膜形成用組成物には、有機酸化合物に加えて、有機酸金属塩化合物を配合する。有機酸金属塩化合物は、焼成工程で熱分解して、最終的には無機金属化合物（酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭化物など）になり、この化学変化の過程でITO粉末に融着して結晶成長し、粉末を焼結する作用があることが判明した。即ち、本発明によれば、樹脂などのバインダーを使用する代わりに、有機酸金属塩化合物によってITO粉末を結合する。

【0019】本発明において使用する有機酸金属塩化合物としては、有機酸化合物、特にカルボン酸の金属塩が

好ましい。塩を形成する金属は、無機化合物に転換した後の透明性に優れ、膜のヘーズを妨害しない金属が好ましい。その意味で好ましい金属は、Co、Ni、Pb、Sn、In、Al、Fe、Ti、Sb、およびZnである。有機酸金属塩化合物の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、酪酸、オクタン酸、ナフテン酸、ステアリン酸、安息香酸等の炭素数1~20の脂肪族、脂環式または芳香族カルボン酸と上記から選んだいずれかの金属とのカルボン酸金属塩である。

【0020】有機酸金属塩化合物の使用量は、ITO粉末100重量部に対する量で、0.2~15重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲である。有機酸金属塩化合物の量が0.2重量部未満であると、焼成時の粉末の焼結性が不十分となり、膜の導電性と密着性が低下する。一方、有機酸金属塩化合物の量が15重量部を超えると、焼成後の塗膜に金属が出現し、ヘーズが高くなり、密着性が低下する。

【0021】ITO粉末を分散させる溶媒としては、ITO粉末以外の成分と相溶性のよいものが好ましい。適当な溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ならびに水などが挙げられる。溶媒は、これに溶解させる有機酸化合物や有機酸金属塩化合物などの種類に応じて、1種もしくは2種以上を選択して用いる。溶媒の量は特に制限されず、塗布に適した粘度の組成物が得られるような量であればよい。通常は、固形分5~60重量%が適正である。

【0022】本発明の導電膜形成用組成物は、上記の各成分を混合して、有機酸化合物および有機酸金属塩化合物が溶解した溶液中にITO粉末を分散させることにより調製できる。各成分とも1種もしくは2種以上を使用できる。混合は、従来より塗料の調製に利用されてきた手段により実施できる。所望により、上記以外の任意添加成分をこの組成物にさらに含有させることもできる。このような添加成分の例には、界面活性剤、レベリング剤、カップリング剤等が挙げられるが、これらを多量に添加することは好ましくなく、通常は導電膜形成用組成物の固形分の5重量%以下が望ましい。

【0023】本発明の導電膜形成用組成物は、各成分を単に混合するのではなく、有機酸化合物と有機酸金属塩化合物の一方または両方の少なくとも一部をITO粉末の表面に予め被覆しておくことにより調製することもできる。有機酸化合物と有機酸金属塩化合物の両方を予めITO粉末に被覆しておくこと、この表面被覆ITO粉末と溶媒とを混合するだけで本発明の導電膜形成用組成物を調製することができ、塗料化工程が著しく簡便とな

る。

【0024】ITO粉末の表面被覆は、有機酸化合物および/または有機酸金属塩化合物を適当な溶媒（例、上に列挙した溶媒の1種もしくは2種以上）に溶解させ、得られた溶液を浸漬、噴霧などの適当な処理法によりITO粉末の表面に付着させ、乾燥して溶媒を除去することにより実施できる。ITO粉末は微細であるので、単に容器内で攪拌するだけで容易に流動状態になる。この流動状態のITO粉末に上記溶液を噴霧することにより表面被覆を行うのが簡便である。有機酸化合物および/または有機酸金属塩化合物の付着量は、上記のそれぞれの上限を超えない範囲で適当に選択できる。ITO粉末に付着した量だけでは不十分な場合には、塗料化の段階で不足分の有機酸化合物および/または有機酸金属塩化合物を別に添加して補えばよい。

【0025】上記のように調製した本発明の導電膜形成用組成物を基体に塗布し、300℃以上、好ましくは350~550℃の非酸化性雰囲気中で焼成して、透明導電膜を形成する。非酸化性雰囲気は、不活性ガス（例、N₂、Ar、He等）のみからなる不活性雰囲気と、還元性ガス（例、H₂、CO）のみか、これと不活性ガスとの混合ガスからなる還元性雰囲気のいずれでもよい。焼成時間は特に制限されないが、通常は0.5~2時間の範囲である。

【0026】焼成によって、ITO粉末の粒子間に存在する有機酸化合物と有機酸金属塩化合物のうち、有機酸化合物は分解して塗膜から溶媒とともに除去される。一方、有機酸金属塩化合物も分解するが、分解により生成した金属化合物が結晶成長する際にITO粉末に融着し、ITO粉末の焼結が行われる。即ち、分解生成物である金属化合物によりITO粉末間およびITO粉末と基体との間が結合することによって、基体に密着し、かつ一体化した塗膜が形成される。

【0027】この様子を図2に示す。焼成前には、有機酸化合物がITO粉末表面に吸着することによって、ITO粉末が低ヘーズ化に十分な程度まで分散し、この分散したITO粉末間の間隙に有機酸金属塩化合物が存在している。そして、焼成によって、この有機酸金属塩化合物の分解で生じた無機金属化合物（有機酸金属化合物の熱分解物）を介してITO粉末同士が融着し、導電膜が形成される。

【0028】焼成温度を300℃以上とすることにより、特に粒界における酸素原子の移動拡散が促進され、それに伴う結晶成長を利用してITO粒子間の結合を強固にすることができる。そのため、ヘーズを低く保ったまま、導電性と密着性が著しく向上した透明導電膜が得られる。この透明導電膜は、例えば0.1~3.0μmの膜厚で、ヘーズ1%以下、表面抵抗値10¹~10³Ω/□台、密着性（1mm/mm 基盤目クロスカット、セロファンテープ剥離）100/100という優れた膜特性を示す。

【0029】本発明の別の透明導電膜の形成方法によれば、導電膜形成用組成物から有機酸金属塩化合物の少なくとも一部を除去しておく。即ち、ITO粉末、溶媒、および有機酸化合物からなる導電膜形成用組成物を用意する。この組成物を基体に塗布した後、必要により塗膜を乾燥させる。その後、有機酸金属塩化合物を適当な溶媒に溶解させた溶液を塗膜に含浸させる。有機酸金属塩化合物の含浸量は、上記と同様、ITO粉末100重量部に対して0.2~15重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲とする。それにより、図2に示した焼成前の塗膜構造と同様の塗膜を得ることができる。この含浸した塗膜を次いで上記と同様に300℃以上の非酸化性雰囲気中で焼成することによっても、上述した導電性、密着性、および透明性を有する透明導電膜を得ることができる。

【0030】本発明の導電膜形成用組成物より形成された透明導電膜は、透明電極、帯電防止膜、電磁波シールド膜、熱線カット膜、面発熱体、タッチパネル等として利用可能である。

【0031】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例で使用したITO粉末は、いずれも(In+Sn)の合計量に対するSn含有量が5原子%、平均一次粒子径0.05μmの粉末であった。

【0032】(実施例1)表1に示す種類および割合の*

* ITO粉末、溶媒、有機酸化合物、および有機酸金属塩化合物(合計100g)を250ccの容器に入れ、直径0.3~0.6mmのジルコニアビーズ(ミクロハイカ、昭和シェル石油)100gを加え、ペイントシェーカーで3時間混合してITO粉末を分散させることにより、導電膜形成用組成物を得た。この組成物のITO粉末の分散状態を目視観察により評価した。

【0033】こうして調製した各導電膜形成用組成物を、傾斜させたガラス板(厚さ2mm、ヘーズ0.0%)にフローコートし、表1に記載した温度および雰囲気中で1時間焼成して、ガラス板上に導電膜を形成した。得られた導電膜の表面抵抗値を四短針法(ロレスタAP:三菱油化)により、ヘーズをヘーズメーター(HGM-3D:スガ試験機)により測定した。また、膜厚をSEM断面写真より、密着性を1mm/mm基盤目クロスカット、セロファンテープ剥離(柵目数100)により求めた。これらの測定結果も表1に示す。

【0034】比較のために、導電膜形成用組成物の組成が本発明の範囲外であるか、焼成条件が本発明の範囲外である比較例の実験も行った。その試験条件および試験結果も表1に併せて示す。

【0035】

【表1】

区 分	試 験 No.	ITO		溶 媒 ⁴		有 機 酸		有機酸金屬塩		焼 成 条 件		ITOの		導 電 膜 の 特 性			
		量 wt%	種 類	量 wt%	種 類	量 wt%	種 類	量 wt%	種 類	温度 ℃	雰 囲 気	分散状態	膜厚 μm	ヘーズ %	密 着 性	表面抵抗値 Ω/□	
本 発 明 例	1	20.0	A	77.0	酢酸	1.0	酢酸In	2.0	酢酸In	450	N ₂ (100)	良好	1.0	0.4	100/100	4.0×10 ³	
	2	20.0	A	77.0	酢酸	1.0	酢酸In	2.0	酢酸In	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.5	100/100	1.5×10 ³	
	3	20.0	A	76.9	酢酸	3.0	酢酸In	0.1	酢酸In	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.5	100/100	2.0×10 ³	
	4	20.0	B	78.8	酢酸	1.0	酢酸Zn	0.2	酢酸Zn	350	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.6	100/100	3.0×10 ³	
	5	20.0	B	76.0	酢酸	2.0	酢酸Zn	2.0	酢酸Zn	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.5	100/100	4.0×10 ³	
	6	20.0	B	76.0	酢酸	2.0	酢酸Zn	2.0	酢酸Zn	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.4	100/100	5.0×10 ³	
	7	20.0	B	78.0	安息香酸	2.0	酢酸Ni	2.0	酢酸Ni	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.7	100/100	5.0×10 ³	
	8	20.0	C	76.0	アクリル酸	2.0	酢酸Co	2.0	酢酸Co	550	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.7	100/100	8.0×10 ³	
	9	20.0	A	76.0	酢酸	2.0	酢酸Al	2.0	酢酸Al	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.7	100/100	6.0×10 ³	
	10	20.0	A	76.0	酢酸	2.0	酢酸Fe	2.0	酢酸Fe	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.8	100/100	7.0×10 ³	
例	11	20.0	A	76.0	酢酸	2.0	酢酸Ti	2.0	酢酸Ti	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.6	100/100	7.0×10 ³	
	12	20.0	A	76.0	酢酸	2.0	酢酸Sb	2.0	酢酸Sb	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.5	100/100	4.0×10 ³	
	13	20.0	C	76.0	安息香酸 ¹	2.0	酢酸In	2.0	酢酸In	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.5	100/100	3.0×10 ³	
	14	20.0	C	76.0	安息香酸 ²	2.0	酢酸Zn	2.0	酢酸Zn	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.6	100/100	5.0×10 ³	
	15	20.0	A	76.0	酢酸イソ酸	1.0	酢酸In	2.0	酢酸In	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.4	100/100	1.5×10 ³	
	16	20.0	A	76.0	酢酸	2.0	酢酸In	1.0	酢酸Zn	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	0.6	100/100	2.5×10 ³	
比 較 例	17	20.0	A	77.0	酢酸	1.0	酢酸In	2.0	酢酸In	200*	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	1.2	25/100	4.0×10 ³	
	18	20.0	A	79.0	酢酸	1.0	酢酸In	0*	酢酸In	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	1.6	30/100	5.0×10 ³	
	19	20.0	A	75.0	酢酸	1.0	酢酸In	4.0*	酢酸In	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	良好	1.0	6.5	20/100	1.0×10 ³	
	20	20.0	A	78.0	酢酸	0*	酢酸In	2.0	酢酸In	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	分散不良	—	—	—	—	
	21	10.0	A	84.0	酢酸	5.0*	酢酸In	1.0	酢酸In	450	N ₂ /H ₂ (95/5)	不良*	—	—	—	—	
	22	20.0	C	70.8	アクリル酸 ³ (4/4-*)	9.2 wt%	150	大気	1.0	2.5	60/100	良好	1.0	2.5	60/100	8.0×10 ³	

1. ジオキシエチルホスホン酸
2. ポリオキシエチルホスホン酸
3. 粘度が高く分散できなかった。

1. ジオキシエチルホスホン酸

4. A: エタノール/シクロヘキサノン/キシレン (重量比40/20/40)

B:エタノール/メチルエチルケトン/ジアセトンアルコール (重量比50/20/30)

C:エタノール/イソホロン (重量比60/40)

5. アクリル樹脂：LR980、三菱レーヨン製（樹脂固形分38重量%）

*：本発明の範囲外

【0036】表1に示すように、本発明により、ヘーズ1%以下、表面抵抗値 $10^1 \sim 10^2 \Omega / \square$ 台（ほとんどは $10^1 \Omega / \square$ 台）、密着性 100/100という、低ヘーズ、低抵抗で密着性に優れた透明導電膜を形成することができた。これに対し、焼成温度が300℃未満であるか、有機酸金属塩化合物の量が範囲外であると、透明性（ヘーズ）、導電性、密着性がいずれも低下した。また、有機酸化合物の量が範囲外であると、ITO粉末の分散性が低下した。また、従来法によりバインダー樹脂を用いて得た透明導電膜は、ヘーズ、導電性、密着性のいずれも劣っていた。

【0037】（実施例2）本実施例では、ITO粉末を 50

予め有機酸化化合物および有機酸金属塩化合物で表面被覆して使用した。表面被覆は、表2の表面処理組成物の欄に示す種類および割合で有機酸化化合物と有機酸金属塩化合物を溶媒中に溶解させ、得られた溶液を、攪拌により流動状態にしたITO粉末に噴霧した後、攪拌を続けながら140℃で乾燥することにより行った。こうして得た表面被覆ITO粉末の凝集状態を目視で観察したところ、いずれも良好な分散状態を示した。

【0038】この表面被覆ITO粉末と溶媒（トルエン）を表2の塗料の欄に示す割合で使用して、実施例1と同様の方法で分散処理することにより塗料化して、導電膜形成用組成物を得た。使用する溶媒には、場合によ

り表2に示す種類および割合で有機酸化合物を溶解させておいた。

【0039】 こうして調製した各導電膜形成用組成物を、傾斜させたガラス板（厚さ2mm、ヘーズ0.0%）にフローコートし、表2に記載した温度および雰囲気中で1*

* 時間焼成して、ガラス板上に導電膜を形成した。得られた導電膜の表面抵抗値、ヘーズ、膜厚および密着性を実施例1と同様に測定した結果も表2に併せて示す。

【0040】

【表2】

区 分	試 験 No.	表 面 処 理 組 成 物							表面被覆ITO粉末の分散状態	塗 料			焼成条件		導 電 膜 の 特 性			
		溶 媒 ²		有 機 酸		有 機 酸 金 属 塩				処理ITO wt%	溶 媒 ² 種 類	溶 媒 ² 量 wt%	温度 ℃	雰囲気	膜厚 μm	ヘイズ %	密 着 性	表面抵抗値 Ω/□
		ITO	種 類	量 wt%	種 類	量 wt%	種 類	量 wt%										
本	1	80.0	A	14.0	アクリル酸	4.0	アクリル酸In	2.0	良好	21.5	A	78.5	a	1.0	1.5	95/100	5.0×10 ²	
	2	80.0	A	14.0	アクリル酸	4.0	アクリル酸In	2.0	良好	21.5	A	78.5	b	1.0	1.3	96/100	7.0×10 ¹	
	3	80.0	B	12.0	イソ酪酸	4.0	アクリル酸Zn	4.0	良好	22.0	A	78.0 ^a	b	1.0	1.9	96/100	9.0×10 ¹	
	4	80.0	B	8.0	アクリル酸	8.0	アクリル酸Zn	4.0	良好	24.0	A	76.0 ^b	b	1.0	1.5	100/100	7.5×10 ¹	
発	5	80.0	B	8.0	イソ酪酸	8.0	アクリル酸Sn	4.0	良好	24.0	A	76.0	b	1.0	1.4	96/100	6.0×10 ¹	
	6	80.0	B	8.0	安息香酸	8.0	アクリル酸Ni	4.0	良好	24.0	A	76.0	b	1.0	1.5	95/100	6.5×10 ¹	
	7	80.0	B	12.0	イソ酪酸	4.0	アクリル酸Al	4.0	良好	22.0	A	78.0	b	1.0	1.5	95/100	8.0×10 ¹	
	8	80.0	B	12.0	イソ酪酸	4.0	アクリル酸Fe	4.0	良好	22.0	A	78.0	b	1.0	1.9	98/100	5.0×10 ¹	
例	9	80.0	B	12.0	イソ酪酸	4.0	アクリル酸Ti	4.0	良好	22.0	A	78.0	b	1.0	1.7	96/100	9.0×10 ¹	
	10	80.0	B	12.0	イソ酪酸	4.0	アクリル酸Sb	4.0	良好	22.0	A	78.0	b	1.0	1.7	99/100	6.0×10 ¹	
	11	80.0	A	12.0	アクリル酸 ¹	4.0	アクリル酸Co	4.0	良好	24.0	A	76.0	b	1.0	1.5	100/100	8.0×10 ¹	
	12	40.0	A	18.0	アクリル酸	40.0	アクリル酸In	2.0	凝集体	—	—	—	—	—	—	—	—	

1. ジオキシエチルホスホン酸
2. A: トルエン (100), B: エタノール (100)
3. a: N₂ (100), b: N₂/H₂ (95/5)
4. 溶媒は溶媒A 75.0wt%とイソ酪酸3.0wt%からなる。
5. 溶媒は溶媒A 71.0wt%とオクチル酸5.0wt%からなる。
比=比較例

【0041】 表2に示したように、有機酸化合物と有機酸金属塩化合物を予めITO粉末に表面被覆しておくことによっても、表面抵抗値 10¹~10² Ω/□台の導電性に優れた透明導電膜を得ることができた。ただし、ヘーズと密着性は、これらの化合物を溶媒に溶解させた実施例1に比べるとやや低下した。比較のために、有機酸化

合物の被覆量が過大である表面被覆ITO粉末を調製したが、この表面被覆ITO粉末は、表2に示すように凝集体を形成し、容易に分散可能な状態ではなかった。

【0042】 (実施例3) 本実施例では、有機酸金属塩化合物を、後からITO粉末の塗膜に含浸させる方法で透明導電膜を形成した。ITO粉末を表3のA液の欄に

示す種類および割合の溶媒および有機酸化合物(合計100g)と共に250ccの容器に入れ、直径0.3~0.6mmのジルコニアビーズ(マイクロハイカ、昭和シェル石油)100gを加え、ペイントシェーカーで3時間混合してITO粉末を分散させることにより、塗布用のITO粉末分散液(A液とする)を得た。このA液のITO粉末の分散状態を目視観察で評価した。

【0043】別に、表3のB液の欄に示す種類および割合で有機酸金属塩化合物を溶媒に溶解させて含浸用溶液(B液とする)を得た。上記A液を傾斜させたガラス板*10

* (厚さ2mm、ヘーズ0.0%)にフローコートして塗布し、風乾により塗膜を乾燥させた後、この塗膜上にB液をフローコート法により塗布して塗膜に含浸させた。B液の塗布量は0.3~0.7 mg/cm²であった。その後、表3に記載した温度および雰囲気で1時間焼成して、ガラス板上に導電膜を形成した。得られた導電膜の表面抵抗値、ヘーズ、膜厚および密着性を実施例1と同様に測定した結果も表3に併せて示す。

【0044】

【表3】

区分	A液の組成				A液の分散状態	B液の組成				焼成条件		導電膜の特性					
	溶媒 ³		有機			溶媒 ³		有機酸金属塩		温度 ℃	雰囲気 ⁵	膜厚 μm	ヘーズ %	密着性	表面抵抗値 Ω/□		
	試験 No	ITO 量 wt%	種類	量 wt%		種類	種類	量 wt%	種類	量 wt%							
本発明例	1	20.0	A	79.0	酢酸	1.0	良好	酢酸In	0.5	D	99.5	450	a	1.0	0.3	100/100	5.0×10 ²
	2	20.0	A	79.0	酢酸	1.0	良好	酢酸In	0.5	D	99.5	450	b	1.0	0.3	100/100	1.0×10 ¹
	3	20.0	C	74.0	酪酸	6.0	良好	酢酸In	1.0	D	99.0	450	b	1.0	0.4	100/100	2.0×10 ¹
	4	20.0	B	79.0	イソ酪酸	1.0	良好	酢酸In	3.0	D	97.0	350	b	1.0	0.5	100/100	2.0×10 ¹
	5	20.0	B	78.0	γブチロ酸	2.0	良好	酢酸Pb	2.0	D	98.0	450	b	1.0	0.5	100/100	3.5×10 ¹
	6	20.0	A	78.0	γ吉草酸	2.0	良好	酢酸Sn	2.0	D	98.0	450	b	1.0	0.4	100/100	3.0×10 ¹
	7	20.0	B	78.0	安息香酸	2.0	良好	酢酸Ni	2.0	D	98.0	450	b	1.0	0.5	100/100	3.5×10 ¹
	8	20.0	B	78.0	γブチロ酸	2.0	良好	酢酸Co	2.0	D	98.0	550	b	1.0	0.5	100/100	5.0×10 ¹
	9	20.0	B	78.0	イソ酪酸	2.0	良好	酢酸Al	2.0	D	98.0	450	b	1.0	0.4	100/100	3.0×10 ¹
	10	20.0	B	78.0	イソ酪酸	2.0	良好	酢酸Fe	2.0	D	98.0	450	b	1.0	0.5	100/100	3.0×10 ¹
	11	20.0	B	78.0	イソ酪酸	2.0	良好	酢酸Ti	2.0	D	98.0	450	b	1.0	0.4	100/100	2.5×10 ¹
	12	20.0	B	78.0	イソ酪酸	2.0	良好	酢酸Sb	2.0	D	98.0	450	b	1.0	0.4	100/100	1.5×10 ¹
	13	20.0	B	78.0	酢酸 ¹	2.0	良好	酢酸In	0.5	D	99.5	450	b	1.0	0.4	100/100	2.5×10 ¹
	14	20.0	B	78.0	酢酸 ²	2.0	良好	酢酸Zn	1.0	D	99.0	450	b	1.0	0.4	100/100	3.0×10 ¹
比較	15	40.0	A	80.0	—	分散不良	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
例	16	20.0	A	70.0	酢酸	10.0	不良 ⁴	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

1. ジオキシエチルホスホン酸, 2. ポリオキシエチルホスホン酸

3. A: エタノール/シクロヘキサノン/キシレン (重量比40/20/40)
B: エタノール/メチルエチルケトン/ジアセトンアルコール (重量比50/20/30)
C: 水 (100), D: トルエン (100)

4. 粘度が高く分散できなかった。

5. a: N₂ (100), b: N₂/H₂ (95/5)

比較=比較例

【0045】表3から分かるように、有機酸化合物とITO粉末から塗膜を形成し、この塗膜に有機酸金属塩化合物を含浸させてから焼成することにより、導電性、密着性、透明性（低ヘーズ）のいずれにも優れた透明導電膜を得ることができた。実施例1～3の3種類の方法のうち、本実施例の方法で得た塗膜がヘーズと導電性の両面で最も高い性能を示す傾向があることが判明した。

【0046】比較のために、A液における有機酸化合物

の量を範囲外にしてITO粉末の分散液を調製したが、表3に示すように、いずれも分散不良であった。

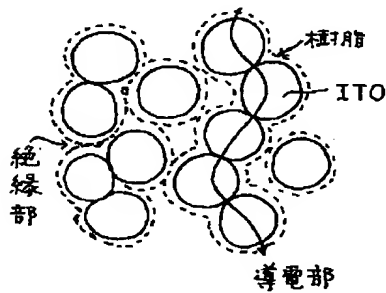
【0047】

【発明の効果】本発明の導電膜形成用組成物は、バインダーを用いた従来の導電膜形成用組成物（導電塗料）に比べて、透明性、導電性および密着性のいずれにも優れた透明導電膜を形成することができる。その結果、塗布法という簡便かつ効率的な方法で、表面抵抗値 10¹～10

$2 \Omega/\square$ 台、ヘーズ 2%以下、密着性 95/100 以上、好ましくは表面抵抗値 $10^4 \Omega/\square$ 台、ヘーズ 1%以下、密着性 100/100 という、極めて高性能の透明導電膜を安価に得ることが可能となり、工業的利用価値は非常に高い。

*

【図 1】

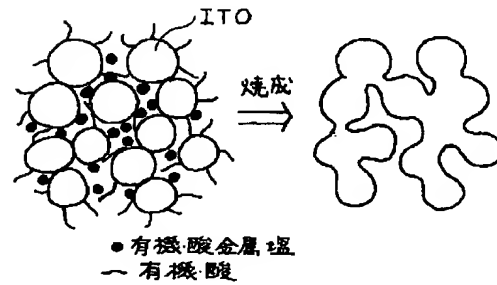


* 【図面の簡単な説明】

【図 1】 バインダーを用いた従来の導電塗料の塗膜の模式図である。

【図 2】 本発明の導電膜形成用組成物の塗膜の焼成前後の模式図である。

【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 林 年治

埼玉県大宮市北袋町 1 丁目 297 番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

※

※ (72)発明者 石原 真興

栃木県宇都宮市山本町 134-163

(72)発明者 室内 聖人

東京都田無市芝久保町 3-18-8